

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-531929
(P2003-531929A)

(43) 公表日 平成15年10月28日 (2003.10.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	3 E 0 3 3
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	3 E 0 6 7
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 65/02	E 3 E 0 8 6
65/02		81/26	J 4 F 0 7 1
81/26		C 0 8 J 5/00	CFG 4 F 1 0 0

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-580159(P2001-580159)
(86) (22) 出願日 平成13年5月2日 (2001.5.2)
(85) 翻訳文提出日 平成14年11月5日 (2002.11.5)
(86) 国際出願番号 PCT/US 01/14308
(87) 国際公開番号 WO 01/083318
(87) 国際公開日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
(31) 優先権主張番号 09/562, 249
(32) 優先日 平成12年5月2日 (2000.5.2)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

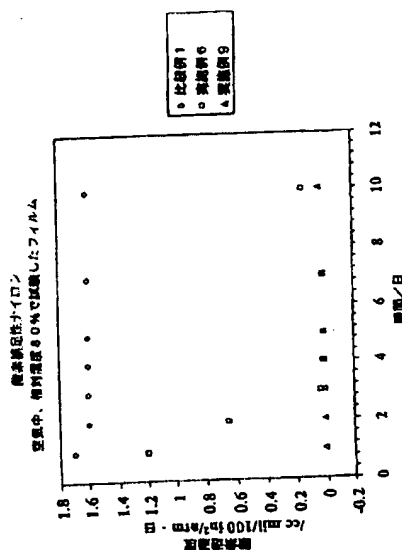
(71) 出願人 ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージー州07962,
モーリスタウン, コロンビア・ロード
101
(72) 発明者 アッカベッディ, ムラリ・ケイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07960,
モーリスタウン, マナー・ドライヴ 7
(72) 発明者 クラフト, ティモシー・ジェイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州08866,
スチュワーツビル, リンカン・ドライヴ
1904
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用途のための酸素捕捉性高バリアーポリアミド組成物

(57) 【要約】

長期貯蔵商品の包装用に適切な高い酸素捕捉能を発揮する酸素バリアーポリアミド組成物。そこで、ポリアミド組成物は、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む。ポリアミド生成物は、単層又は多層フィルム、シート、熱成形容器、及び構造層としてPET、ポリオレフィン又はポリカーボネートを含む同時射出/同時押出吹込成形ボトルのようなバリアー包装製品の製造に特に適している。このような製品は、各種の酸素感受性食品、飲料、医薬品、及びヘルスケア製品の包装用に有用である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物。

【請求項2】 ポリアミド反応性の被酸化性ポリエーテルを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンがポリブタジエンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンが、エポキシ又は無水官能ポリブタジエンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリエーテルが、エポキシ又は無水官能ポリエーテルを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルが、前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド中に実質的に均一に分布している粒子の形態である、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルが粒子の形態であり、その平均粒径が約10nm～約100nmの範囲にあり、且つ該粒子が前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド中に実質的に均一に分布している、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 さらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 さらにカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 さらに金属の酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩、及びケイ皮酸塩からなる群から選ばれるカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】 さらにコバルト、銅又はルテニウムの酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩又はケイ皮酸塩、又はそれらの組合せからなる群から選ばれるカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 さらに粘土を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 さらに粘土を含み、その小板の平均厚が約1nm～約100nmの範囲にあり、その平均長及び平均幅が各々約50nm～約500nmの範囲にある、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 前記ポリアミドのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらのブレンドが、脂肪族又は脂肪族／芳香族である、請求項1に記載の組成物。

【請求項16】 前記ポリアミドがナイロン6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項17】 前記ポリアミドがナイロン6, 6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】 前記ポリアミドがナイロンMXD6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドと、前記少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとのブレンドの形態である請求項1に記載のポリアミド組成物。

【請求項20】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドと、前記少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとの反応生成物の形態である請求項1に記載のポリアミド組成物。

【請求項21】 さらに粘土を含む、請求項20に記載のポリアミド組成物。

【請求項22】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化

性ポリエーテルを含むポリアミド組成物の層を含んでなる酸素バリアーフィルム

。

【請求項23】 前記ポリアミド組成物がさらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項22に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項24】 前記ポリアミド組成物がさらに粘土を含む、請求項22に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項25】 延伸されている請求項22に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項26】 前記ポリアミドがナイロン6である、請求項22に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項27】 前記ポリアミド組成物層の片側又は両側に熱可塑性ポリマー層をさらに含む、請求項22に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項28】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む酸素バリアーポリアミド組成物層と；該ポリアミド組成物層の片側又は両側上の熱可塑性ポリマー層とを含む多層製品。

【請求項29】 前記酸素バリアーポリアミド組成物層がさらに粘土を含む、請求項28に記載の多層製品。

【請求項30】 前記熱可塑性ポリマー層がポリオレフィン又はポリエステルを含む、請求項28に記載の多層製品。

【請求項31】 前記熱可塑性ポリマー層がポリエチレンテレフタレートを含む、請求項28に記載の多層製品。

【請求項32】 前記熱可塑性ポリマー層及びポリアミドフィルム層が、同時押出、積層又は同時射出によって互いに接着されている、請求項28に記載の多層製品。

【請求項33】 前記ポリアミド組成物が、さらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項28に記載の多層製品。

【請求項34】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化

性ポリエーテルを含むポリアミド組成物を含んでなる成形品。

【請求項35】 前記ポリアミド組成物がさらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項34に記載の成形品。

【請求項36】 前記ポリアミド組成物がさらに粘土を含む、請求項34に記載の成形品。

【請求項37】 ボトル又は容器の形態である、請求項34に記載の成形品。

【請求項38】 ポリアミド組成物の製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして、該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成し、次いで該混合物を冷却することを含む製造法。

【請求項39】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることをさらに含む、請求項38に記載の製造法。

【請求項40】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレンドされる粘土を含む、請求項38に記載の製造法。

【請求項41】 酸素バリアーポリアミドフィルムの製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして、該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること、及び、次いで該混合物を、押出、流し込み又は吹込成形し、続けて冷却することでフィルムにすることを含む製造法。

【請求項42】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることをさらに含む、請求項41に記載の製造法。

【請求項43】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレンドされる粘土を含む、請求項41に記載の製造法。

【請求項44】 前記フィルムを次に延伸させる、請求項41に記載の製造法。

【請求項45】 酸素バリアーポリアミドフィルムの製造法であって、ポリ

アミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む組成物を溶融し、次いで該組成物を、押出、流し込み又は吹込成形し、続けて冷却することでフィルムにすることを含む製造法。

【請求項46】 多層製品の製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること；別に熱可塑性ポリマー組成物を溶融すること；及び、次いで、該混合物と該熱可塑性ポリマー組成物を、同時押出、流し込み、吹込、熱成形、吹込成形又は同時射出し、続けて冷却することで多層製品にすることを含む製造法。

【請求項47】 前記製品が、フィルム、ボトル又は容器の形態である、請求項46に記載の製造法。

【請求項48】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることをさらに含む、請求項46に記載の製造法。

【請求項49】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレンドされる粘土を含む、請求項46に記載の製造法。

【請求項50】 前記製品がフィルムで、その後延伸される、請求項46に記載の製造法。

【請求項51】 前記ポリアミドが、前記被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドする前に溶融される、請求項46に記載の製造法。

【請求項52】 前記ポリアミドと前記被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルが、ブレンド後に溶融される、請求項46に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景**【発明の属する技術分野】**

本発明は、長期保存包装用に適した、高い酸素捕捉能を発揮する酸素バリアーポリアミド組成物に関する。本発明のポリアミド組成物は、特に、構造層としてポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリオレフィン又はポリカーボネートを含む単層又は多層フィルム、シート、熱成形容器、及び同時射出／同時押出吹込成形ボトルのようなバリアー包装用品の製造に適する。このような製品は、各種の酸素感受性食品、飲料、医薬品、及びヘルスケア製品の包装用に有用である。

【0002】

【関連技術の説明】

ポリアミドをベースとした、食品包装に有用なフィルム、ボトル及び容器などの包装用品の提供は、当該技術分野ではよく知られている。このような製品の多くは、所望のバリアー性を達成するために異なるプラスチックの層をいくつか重ねて製造されている。例えば、米国特許第5,055,355号及び第5,547,765号には、良好な酸素バリアー性を有するポリアミドとエチレンビニルアルコールコポリマーのラミネートが記載されている。

鮮度保存性を向上させるために、食品などを積層包装材に包装することが標準的に実践されている。該積層包装材は、一般的にバリアー層、すなわち酸素透過性の低い層を含んでいる。シート材は、薄くても（その場合には包装される材料を包む）、成形容器本体を形成するに足る厚さであってもよい。シート材に酸素捕捉剤を含有させることは知られている。酸素捕捉剤は包装材に捕捉された、又は包装材を透過してきた酸素と反応する。これについては、例えば、米国特許第4,536,409号及び第4,702,966号に記載されている。例えば、米国特許第4,536,409号には、そのようなシート材から形成された円筒形容器が記載されている。

【0003】

こうした目的のために、様々な種類の酸素捕捉剤が提案されている。米国特許第4,536,409号は、酸素捕捉剤として亜硫酸カリウムを推奨している。米国特許第5,211,875号は、包装フィルム中の酸素捕捉剤として不飽和炭化水素の使用を開示している。当該技術分野では、アスコルビン酸誘導体並びに亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、フェノール類などが、酸素分子によって酸化されうること、従って酸素捕捉剤として機能しうることが知られている。米国特許第5,075,362号は、酸素捕捉剤として容器中にアスコルビン酸化合物の使用を開示している。米国特許第5,202,052号及び第5,364,555号は、酸素捕捉剤を含有する高分子材料担体について記載している。これらの酸素捕捉剤用高分子担体は、ポリオレフィン、PVC、ポリウレタン、EVA及びPETなどである。米国特許第5,021,515号、第5,049,624号及び第5,639,815号は、酸素を捕捉できるポリマー組成物を利用する包装材料及びその製造法を開示している。そのような組成物は、被酸化性の有機ポリマー成分、好ましくはポリアミド（好ましくはMXD6）と、金属酸化プロモーター（例えばコバルト化合物）を含む。これらの組成物は、例えばPETと共に使用できる。

【0004】

米国特許第5,529,833号は、エチレン性不飽和炭化水素の酸素捕捉剤を含む組成物の使用を記載している。該組成物は、フィルム層に配合され、酸素感受性製品用の包装材の製造に使用される。酸素捕捉剤は、遷移金属触媒、及び塩化物、酢酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ネオデカン酸塩又はナフテン酸塩の対イオンによって触媒される。好適な金属塩は、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)及びネオデカン酸コバルト(II)から選ばれる。水が酸素捕捉剤組成物を不活化するので、該組成物は乾燥品の包装にしか使用できない。

【0005】

酸素捕捉を提供できる基材の選択について、その中に含有された構成物の酸化を低減するためのニーズが依然としてある。従って、本発明の目的は、食品包装用の被覆用基材に使用するための改良された酸素捕捉性ブレンドを提供すること

にある。

【0006】

本発明は、有効な酸素バリアーであるポリアミド単層、並びにポリアミド層から形成されたさらに効果的な酸素バリアー特性を提供する多層構造体を提供する。これらの酸素バリアー性の高いポリアミド組成物は、長期貯蔵商品の包装用途に適した並はずれて高い酸素捕捉能を発揮する。本発明の酸素捕捉性ポリアミド組成物は、ポリアミドに少量の低分子量の被酸化性ポリジエン又はポリエーテルポリマーを配合する反応押出法によって製造できる。本発明のポリアミド組成物は、様々な酸素感受性用途に有用なバリアー包装材の製造に特に適している。

【0007】

【発明の要旨】

本発明は、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物を提供する。

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドと、少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとのブレンドを含むポリアミド組成物も提供する。

本発明はさらに、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドと、少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとの反応生成物を含むポリアミド組成物も提供する。

【0008】

本発明はさらにまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物の層を含む酸素バリアーフィルムも提供する。

本発明はさらにまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む酸素バリアーポリアミド組成物層と；該ポリアミド組成物層の片側又は両側上の熱可塑性ポリマー層とを含む多層製品も提供する。

【0009】

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物を含んでなる成形品も提供する。

本発明はさらに、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成し、次いで該混合物を冷却することを含むポリアミド組成物の製造法も提供する。

【0010】

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること、及び、次いで該混合物を押出、流し込み又は吹込成形し、続けて冷却することでフィルムにすることを含む酸素バリアーポリアミドフィルムの製造法も提供する。

【0011】

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む組成物を溶融し、次いで該組成物を押出、流し込み又は吹込成形し、続けて冷却することでフィルムにすることを含む酸素バリアーポリアミドフィルムの製造法も提供する。

【0012】

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること；別に熱可塑性ポリマー組成物を溶融すること；及び、次いで、該混合物と該熱可塑性ポリマー組成物を、同時押出、流し込み、吹込、熱成形、吹込成形又は同時射出し、続けて冷却するこ

とで多層製品にすることを含む多層製品の製造法も提供する。

本発明はまた、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む組成物を溶融すること；別に熱可塑性ポリマー組成物を溶融すること；及び、次いで、該混合物と該熱可塑性ポリマー組成物を、同時押出、流し込み、吹込、熱成形、吹込成形又は同時射出し、続けて冷却することで多層製品にすることを含む多層製品の製造法も提供する。

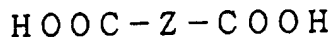
【0013】

好適な実施の形態の詳細な説明

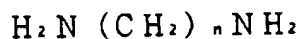
本発明では、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドと、被酸化性ポリジエン又はポリエーテルを組み合わせることによって改良されたポリアミド組成物を製造する。好ましくは、該組成物は、カルボン酸金属塩触媒及びナノスケールの粘土も含む。

【0014】

好適なポリアミドホモポリマー又はコポリマーは、約10,000～約100,000の分子量を有する脂肪族ポリアミド及び脂肪族／芳香族ポリアミドから選ばれる。ポリアミドの製造に有用な一般的方法是当該技術分野で周知である。ポリアミドの製造に有用な二塩基酸は、一般式：



[式中、Zは、少なくとも2個の炭素原子を含有する二価の脂肪族ラジカルを表す]で表されるジカルボン酸を含み、例えば、アジピン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、及びグルタル酸などである。ジカルボン酸は、脂肪族酸でも、イソフタル酸及びテレフタル酸などの芳香族酸でもよい。ポリアミドの製造に適切なジアミンは、式：



[式中、nは、1～16の整数である]を有するジアミンを含み、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、芳香族ジアミン類、例えばp-

フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、アルキル化ジアミン類、例えば2, 2-ジメチルペンタメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、及び2, 4, 4-トリメチルペンタメチレンジアミン、並びに脂環式ジアミン類、例えばジアミノジシクロヘキシルメタン、及び他の化合物などのような化合物である。その他の有用なジアミンは、ヘプタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどである。

【0015】

有用な脂肪族ポリアミドホモポリマーは、ポリ(4-アミノ酪酸) (ナイロン4)、ポリ(6-アミノヘキサン酸) (ナイロン6、ポリ(カプロラクタム)としても知られる)、ポリ(7-アミノヘプタン酸) (ナイロン7)、ポリ(8-アミノオクタン酸) (ナイロン8)、ポリ(9-アミノノナン酸) (ナイロン9)、ポリ(10-アミノデカン酸) (ナイロン10)、ポリ(11-アミノウンデカン酸) (ナイロン11)、ポリ(12-アミノドデカン酸) (ナイロン12)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド) (ナイロン6, 6)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド) (ナイロン6, 10)、ポリ(ヘプタメチレンピメラミド) (ナイロン7, 7)、ポリ(オクタメチレンスベラミド) (ナイロン8, 8)、ポリ(ヘキサメチレンアゼラミド) (ナイロン6, 9)、ポリ(ノナメチレンアゼラミド) (ナイロン9, 9)、ポリ(デカメチレンアゼラミド) (ナイロン10, 9)、ポリ(テトラメチレンアジパミド) (ナイロン4, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミドコポリマー (ナイロン6, 6/6)、ヘキサメチレンアジパミド/カプロラクタムコポリマー (ナイロン6/6, 6)、トリメチレンアジパミド/ヘキサメチレンアゼライアミドコポリマー (ナイロントリメチル6, 2/6, 2)、ヘキサメチレンアジパミド-ヘキサメチレン-アゼライアミドカプロラクタムコポリマー (ナイロン6, 6/6, 9/6)、ポリ(テトラメチレンジアミン-コーシュウ酸) (ナイロン4, 2)、n-ドデカン二酸とヘキサメチレンジアミンのポリアミド (ナイロン6, 12)、ドデカメチレンジアミンとn-ドデカン二酸のポリアミド (ナイロン12, 12)、並びにそれらのブレンド及びコポリマー、及び本明細書中に特記されていない他のポリアミドな

どである。

【0016】

これらのポリアミドのうち、好適なポリアミドは、ポリカプロラクタム（一般にナイロン6とも呼ばれている）、及びポリヘキサメチレンアジパミド（一般にナイロン6, 6とも呼ばれている）、並びにこれらの混合物である。なかでもポリカプロラクタムが最も好適である。

【0017】

本発明の実施に使用されるポリアミドは、市販品を入手しても、公知の製造技術に従って製造してもよい。例えば、ポリ（カプロラクタム）は、ニュージャージー州モリスタウンのHoneywell International Inc. から、CAPRON（登録商標）の商品名で入手できる。本発明で第一のポリアミドとして使用するCAPRON（登録商標）の適切な変形体は、CAPRON（登録商標）8200ナイロン（ギ酸粘度（FAV）75を有する均合ナイロン6）、CAPRON（登録商標）1767ナイロン（FAV35を有する均合ナイロン6）、及びCAPRON（登録商標）8224HSLナイロン（FAV60を有する熱安定潤滑ナイロン6）などである。第二のポリアミドとして使用するCAPRON（登録商標）ナイロンの適切な変形体は、CAPRON（登録商標）1250ナイロン（FAV60を有するアミン末端ナイロン6、1gあたり末端アミノ基70～78ミリ当量）などである。

【0018】

脂肪族／芳香族ポリアミドの例は、ポリ（2, 2, 2-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（m-キシレンアジパミド）（MXD6）、ポリ（p-キシレンアジパミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド）（ナイロン6, T）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）（ナイロン6, I）、ポリ（ドデカメチレンテレフタルアミド）、ポリアミド6T／6I、ポリ（テトラメチレンジアミン-コ-イソフタル酸）（ナイロン4, I）、ポリアミド6／MXDT／I、ポリアミドMXDI、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレン-イソフタルアミド（ナイロン6, 6／6I）、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6, 6／6T）、及び本明細書中に

特記していないその他のものなどである。2種類以上の脂肪族／芳香族ポリアミド及び／又は脂肪族ポリアミドのブレンドも使用できる。脂肪族／芳香族ポリアミドは、公知の製造技術によって製造できるか、又は市販品を入手できる。他の適切なポリアミドは、米国特許第4,826,955号及び第5,541,267号に記載されている。前記二特許は本発明に引用して援用する。

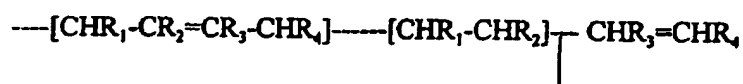
【0019】

ポリアミド成分は、全組成物中に、約80%～約99.9重量%、好ましくは約90%～約99%、更に好ましくは約95%～約98%の量存在する。

本発明の組成物は、酸素捕捉剤として、官能性でナイロン反応性の被酸化性ポリジエン又はポリエーテルも含有する。これらは、低分子量の小粒子で、ポリアミドと相溶性があり、ポリアミド中に均一に分散される。好ましくは、ナイロン反応性の被酸化性ポリジエン又はポリエーテルは、ポリアミドのカルボキシル又はアミノ末端基と反応するようにエポキシ又は無水官能基を含む。ポリジエン又はポリエーテル中の官能基は、ポリアミド骨格中のアミド基とも反応できる。官能基は骨格にぶら下がることも、ポリジエン又はポリエーテルの鎖末端に付くこともできる。好適な官能ポリジエンは、以下の一般骨格構造：

【0020】

【化1】



【0021】

を有しうる官能ポリアルカジエンオリゴマーである。式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、同一又は異なっていてよく、水素(−H)、又は任意の低級アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)から選ぶことができる。 R_2 及び R_3 は、クロロ(−Cl)基であってもよい。実例的な骨格構造は、ポリブタジエン(1,4又は1,2又はそれらの混合物)、ポリイソプレン(1,4又は3,4)、ポリ2,3-ジメチルブタジエン、ポリクロロブレン、ポリ2,3-ジクロロブタジエン、ポリアレノ、ポリ1,6-ヘキサトリエンなどである。

【0022】

適切な酸素捕捉剤としての官能性被酸化性ポリジエンの非制限的具体例は、エポキシ官能化ポリブタジエン（1，4及び／又は1，2）、無水マレイン酸グラフト化又は共重合体化ポリブタジエン（1，4及び／又は1，2）、エポキシ官能化ポリイソプレン、及び無水マレイン酸グラフト化又は共重合体化ポリイソプレンなどである。

酸素捕捉剤としての官能性被酸化性ポリエーテルの非制限的具体例は、アミン、エポキシ又は無水官能性ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド（2，3又は1，2）及びポリスチレンオキシドなどである。好適な酸素捕捉剤は、エポキシ官能化ポリブタジエンオリゴマーである。酸素捕捉剤は、ポリアミド組成物中に多数の小粒子として存在する。官能ポリジエン又はポリエーテルオリゴマーの分子量は、約500～約5,000、好ましくは約750～約3000、最も好ましくは約1000～約2000の範囲であり得る。そして、全組成物中に約0.1%～約10重量%、好ましくは約1%～約10%、更に好ましくは約2%～約5%の量存在する。官能性被酸化性ポリジエン又はポリエーテルは、平均粒径が約10nm～約1000nmの範囲の粒子の形態であり、該粒子はポリアミド中に実質的に均一に分布している。ポリアミド組成物は、ポリアミドとポリジエン又はポリエーテルとのブレンドか、又はポリアミドと被酸化性ポリジエン又はポリエーテルとの反応生成物のいずれかを含むことができる。

【0023】

好ましくは、該組成物はさらに、脂肪酸金属塩触媒、例えば低分子量のカルボン酸金属塩触媒を含む。適切な金属脂肪酸塩触媒は、酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩、及びケイ皮酸塩又はそれらの組合せの対イオンを有する。好ましくは、金属脂肪酸塩触媒は、コバルト、銅若しくはルテニウムの、酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩又はケイ皮酸塩、又はそれらの組合せである。好適なカルボン酸金属塩は、コバルト、ルテニウム又は銅のカルボン酸塩である。このうち更に好適なのは、コバルト又は銅のカルボン酸塩で、最も好適なのはコバルトのカルボン酸塩である。そして、全組成物中に、約0%～約1重量%、好ましくは約0.001%～約0.5%、

更に好ましくは約0.005%～約0.1%の量存在する。最も好ましい範囲は約0.01%～約0.05%である。

【0024】

好ましくは、該組成物はさらに、ナノメートルスケールの分散粘土を含む。適切な粘土は、米国特許第5,747,560号に記載されており、前記特許は本願に引用して援用する。好適な粘土は、非排他的に、天然又は合成層状ケイ酸塩、例えばモンモリロナイト、ヘクトライト、パーミキュライト、バイデル石、サポナイト、ノントロナイト又は合成フルオロマイカなどで、適切な有機アンモニウム塩によって陽イオン交換されている。好適な粘土は、モンモリロナイト、ヘクトライト又は合成フルオロマイカである。更に好適な粘土は、モンモリロナイト又はヘクトライトである。最も好適な粘土はモンモリロナイトである。粘土を処理するための好適な有機アンモニウムカチオンは、N, N', N'', N'''、ビス(ヒドロキシエチル)、メチル、オクタデシルアンモニウムカチオン又は ω -カルボキシアルキルアンモニウムカチオン、すなわちアンモニウムカチオン誘導される6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸のような ω -アミノアルカン酸である。好適なナノメートルスケールのケイ酸塩小板の微細分散物は、有機アンモニウム塩処理粘土の存在下、ポリアミド形成モノマーの*in situ*重合によって、又はポリアミドの溶融配合によって、のいずれかで得られる。粘土小板は、約1nm～約100nmの範囲の平均厚と、それぞれ約50nm～約500nmの範囲の平均長及び平均幅を有する。そして、全組成物中に、約0%～約10重量%、好ましくは約2%～約8%、更に好ましくは約3%～約6%の量存在する。

【0025】

本発明の組成物は、場合により、一つ以上の従来の添加剤を含んでいてもよく、その使用は当業者に周知である。そのような添加剤の使用は、組成物の処理向上、並びに該組成物から形成される生成物や製品の改良のために望ましいであろう。そのような添加剤の例は、酸化及び熱安定剤、滑沢剤、離型剤、難燃剤、酸化抑制剤、染料、顔料及び他の着色剤、紫外線安定剤、粒子及び繊維充填剤を含む有機又は無機充填剤、補強剤、成核剤、可塑剤、並びに当該技術分野で公知の

その他の従来の添加剤などである。そのような添加剤は全組成物の約10重量%の量まで使用できる。

【0026】

代表的紫外線安定剤は、種々の置換レゾルシノール類、サリチレート類、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン類などである。適切な滑沢剤及び離型剤は、ステアリン酸、ステアリルアルコール、及びステアルアミド類などである。難燃剤の例は、デカブロモジフェニルエーテルなどの有機ハロゲン化合物、並びに無機化合物などである。染料及び顔料を含む適切な着色剤は、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、二酸化チタン、フタロシアニン類、ウルトラマリンブルー、ニグロシン、カーボンブラックなどである。代表的酸化及び熱安定剤は、元素の周期表のⅠ族の金属ハロゲン化物、例えば、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム、ハロゲン化リチウム、並びにハロゲン化銅(Ⅰ)、さらに塩化物、臭化物、ヨウ化物などである。このほか、ヒンダードフェノール類、ヒドロキノン類、芳香族アミン類、並びに上記群の置換体、及びそれらの組合せなどもよい。可塑剤の例は、カプロラクタム及びラウリルラクタムなどのラクタム類、*o*、*p*-トルエンスルホンアミド及び*N*-エチル、*N*-ブチルベンジレンスルホンアミドなどのスルホンアミド類、及び上記いずれかの組合せ、並びに当該技術分野で公知の他の可塑剤などである。

【0027】

適切な充填剤は、繊維状及び粒状のものを含む無機充填剤、並びにそれらの混合物などである。繊維状充填剤は、ガラス、石英ガラス、セラミック、石綿、アルミナ、炭化ケイ素、石膏、金属(ステンレス鋼を含む)、並びに他の無機及び炭素繊維などである。粒状充填剤は、ケイ灰石、絹雲母、石綿、タルク、雲母、粘土、カオリン、ベントナイト、及びケイ酸アルミナを含むケイ酸塩類などである。他の粒状充填剤は、金属酸化物類、例えばアルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどである。さらに、粒状充填剤は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及びドロマイトなどの炭酸塩類、硫酸カルシウム及び硫酸バリウムなどの硫酸塩類、窒化ホウ素、ガラスビーズ、炭化ケイ素、並びに本明細書中に特記していない他の物質などである。これらの充填剤は中空

、例えばガラス微小球、シランバルーン、炭素バルーン、及び中空ガラス繊維であり得る。好適な無機充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、チタン酸カリウムホイスカー、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ケイ灰石、雲母、タルク、粘土、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム及び硫酸バリウムなどである。特にガラス繊維が最も好適である。無機充填剤は、好ましくは、シラン、チタン酸塩、又は別の従来のカップリング剤で処理されるべきであり、ガラス繊維は、好ましくは、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、又は他の従来の収束剤(converging agent)で処理されるべきである。

【0028】

好ましくは、ポリアミド組成物は、ポリアミドと他の組成物成分との熔融押出配合によって製造される。組成物は、各ポリアミド成分の固体粒子又はペレットを乾燥ブレンドし、次いで押出機、ロールミキサーなどの適切な混合手段中で該混合物を熔融ブレンドすることによって形成してもよい。典型的な熔融温度は、ナイロン6及びそのコポリマーの場合、約230℃～約300℃、好ましくは約235℃～約280℃、更に好ましくは約240℃～約260℃の範囲である。ブレンディングは、実質的に均一なブレンドが達成されるのに必要な時間実施される。その時間は当業者であれば容易に決定できる。所望であれば、組成物を冷却してペレットに切断し、さらに加工することもできる。繊維、フィラメント、又は成形エレメントに押出成形してもよいし、フィルムに成形して、場合により当該技術分野で周知の手段によって一軸又は二軸延伸してもよい。

【0029】

本発明のバリヤーポリアミドフィルム及び製品は、フィルムや製品を製造する任意の従来法によって製造できる。例えば、押出及びインフレーション技術によるフィルム、押出又は射出延伸吹込成形によるボトル、及び熱成形技術による容器などである。フィルム、シート、容器及びボトルの加工技術は当該技術分野で周知である。例えば、各ポリアミド成分をブレブレンドし、次いでブレンド物を押出機の送込みホッパーに供給する、又は各ポリアミド成分を押出機の送込みホッパーに供給し、次いで押出機の中でブレンドする。押出機から排出された熔融及び可塑化された液流をシングルマニホールドダイに供給し、押出して層にする。す

ると、ダイからナイロン材料の単層フィルムとして姿を現す。ダイから取り出されたフィルムは第一の制御温度キャスティングロール上に流延され、第一のロールを通過して、次に第二の制御温度ロールに乗る。通常第二のロールは第一のロールより温度が低い。制御温度ロールは、ダイから取り出された後のフィルムの冷却速度を大きく制御する。冷却され、硬化すると、得られたフィルムは好ましくは実質的に透明である。

あるいは、組成物は、従来のインフレートフィルム装置を用いてフィルムにすることもできる。このフィルム形成装置は、当該技術分野で“インフレートフィルム”装置と呼ばれているものでありうる。該装置は、バブル状に膨らませたフィルムを作るためのサーキュラーダイヘッドを含み、そのヘッドを通して可塑化されたフィルム組成物が押出されてフィルムの“バブル”になる。この“バブル”は最終的には壊され、フィルムに形成される。

【0030】

本発明の組成物を使って、押出吹込成形及び射出延伸-吹込成形などの任意の周知法により、成形品を作ることにもできる。射出成形法は、加熱シリンダー中で熱可塑性ナイロンブレンドを軟化し、それを高圧下で熔融状態にある間に密閉金型に射出し、金型を冷却して固化を誘導し、金型から成形されたプレフォームを取り出す成形法である。成形材料は、プレフォームの製造と、その後これらのプレフォームを再加熱延伸-吹込成形し、所望の性質を有する最終のボトル形にするのによく適している。射出成形されたプレフォームは、100℃～150℃の範囲の適切な延伸温度に加熱され、それから延伸-吹込成形される。後者のプロセスは、まず、その熱いプレフォームを心型挿入で押すことによるといったような機械的手段により軸方向に延伸し、次いで高圧力空気（500 psiまで）を吹き込んでそのフープ方向に延伸させることからなる。こうして二軸延伸の吹込成形ボトルが製造される。典型的なブローアップ比は5/1～15/1の範囲である。

【0031】

本発明のバリヤーポリアミド組成物は、一つ以上の別の熱可塑性ポリマー層を含む一体化した層として、多層フィルム、ボトル、又は容器に成形することでも

きる。別の熱可塑性ポリマー層とは、ポリエステル類、特にポリエチレンテレフタレート（PET）及びPETコポリマー類、ポリオレフィン類、エチレンビニルアルコールコポリマー類、アクリロニトリルコポリマー類、アクリルポリマー類、ビニルポリマー類、ポリカーボネート、ポリスチレンなどである。本発明のポリアミド組成物は、PET又はポリオレフィンが構造層として機能している多層ボトル及び熱成形容器の製造におけるバリアー層として特に適している。そのようなPET/ポリアミド多層ボトルは、前述の射出－延伸吹込成形と類似した同時射出延伸－吹込成形法によって製造できる。同様に、ポリアミド/ポリオレフィン多層ボトルも同時押出吹込成形によって製造できる。後者の方法は、通常、接着のための適切な接合層を使用する。

【0032】

同時射出延伸吹込成形法に有用なポリエステル類は、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びそのコポリマーなどで、固有粘度（I. V.）範囲が0.5～1.2 dl/gの範囲、更に好ましくは0.6～1.0の範囲、最も好ましくは0.7～0.9の範囲である。同時押出吹込成形に使用されるポリオレフィン類は、約2～約6個の炭素原子を有する α -オレフィンモノマーのポリマーなどで、 α -オレフィン類のホモポリマー、コポリマー（グラフトコポリマーを含む）、及びターポリマーを含む。ホモポリマーの例は、超低密度（ULDPE）、低密度（LDPE）、線状低密度（LLDPE）、中密度（MDPE）、又は高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-ペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリイソブチレン、及びポリヘキセンなどである。ポリオレフィンの重量平均分子量は、約1,000～約1,000,000、好ましくは約10,000～約500,000である。好適なポリオレフィン類は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン及びそのコポリマー並びにブレンドである。最も好適なポリオレフィン類は、ポリエチレン及びポリプロピレンである。

【0033】

本発明での使用に適切なエチレンとビニルアルコールのコポリマーは、米国特許第3,510,464号、第3,560,461号、第3,847,845号

、及び第3, 585, 177号に開示された方法によって製造できる。追加の層は、種々の層と一緒に接合するための接着接合層も含む。本発明のフィルムラミネートに使用できる他の任意のポリマー層及び接着又は接合層の非制限的例は、米国特許第5, 055, 355号、第3, 510, 464号、第3, 560, 461号、第3, 847, 845号、第5, 032, 656号、第3, 585, 177号、第3, 595, 740号、第4, 284, 674号、第4, 058, 647号、及び第4, 254, 169号に開示されている。

【0034】

本発明の多層バリヤー製品は、ラミネーション、押出ラミネーション、同時射出、延伸-吹込成形、及び同時押出吹込成形などの、フィルム形成のための任意の従来技術によって作ることができる。多層フィルムを製造するための好適な方法は同時押出である。例えば、個々の層、並びに任意の層に使う材料を、同じ数の押出機の送込みホッパーに供給する。各押出機は一つ以上の層に使う材料を扱う。個々の押出機から排出された熔融及び可塑化された液流を、シングルマニホールド同時押出ダイに供給する。ダイの中にある間、層を並置及び結合させると、ダイからはポリマー材料の1枚の多層フィルムとなって姿を現す。ダイから取り出されたフィルムは第一の制御温度キャスティングロールに流延され、第一のロールを通過して、次に第二の制御温度ロールに乗る。通常第二のロールのほうが第一のロールより温度が低い。制御温度ロールは、ダイから取り出された後のフィルムの冷却速度を大きく制御する。別の方法において、フィルム形成装置は、当該技術分野でインフレートフィルム装置と呼ばれているものでありうる。該装置は、バブル状に膨らませたフィルムを作るためのマルチマニホールドサーキュラーダイヘッドを含み、そのヘッドを通して可塑化されたフィルム組成物が押出されてフィルムのバブルになる。このバブルは最終的には壊され、フィルムに形成される。フィルム及びシートラミネートを形成するための同時押出法は一般に知られている。例えば、“Modern Plastics Encyclopedia”, Vol. 56, No. 10A, pp. 131-132, マグローヒル, 1979年10月を参照。あるいは、個々の層を最初にシートにしてから、加熱及び加圧下で一緒にラミネートしてもよい。この場合、中間の接着層はあつ

でもなくてもよい。

【0035】

そのフルオロポリマー層に隣接しているのは接着層で、当該技術分野では各フィルム層間の“接合”層とも呼ばれている。本発明に従って、適切な接着ポリマーは、不飽和ポリカルボン酸及びその無水物からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能部分を有する改質ポリオレフィン組成物を含む。そのような不飽和カルボン酸及び無水物は、マレイン酸及び無水マレイン酸、フマル酸及び無水フマル酸、クロトン酸及び無水クロトン酸、シトラコン酸及び無水シトラコン酸、イタコン酸及び無水イタコン酸などである。このうち、最も好適なのは無水マレイン酸である。本発明での使用に適切な改質ポリオレフィン、米国特許第3,481,910号、第3,480,580号、4,612,155号及び4,751,270号に記載の組成物などである。前記特許は本願に引用して援用する。その他の接着層は、非排他的に、オレフィンのアルキルエステルコポリマー及び α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルなどで、例えば米国特許第5,139,878号に記載されているようなものである。好適な改質ポリオレフィン組成物は、改質ポリオレフィンの総重量の約0.001～約10重量%の官能部分を含む。更に好ましくは、官能部分が約0.005～約5重量%、最も好ましくは約0.01～約2重量%を構成する。また、改質ポリオレフィン組成物は、最大約40重量%の、米国特許第5,139,878号に記載されているような熱可塑性エラストマー及びアルキルエステルも含有できる。

【0036】

本発明に従って製造したナイロンフィルムは、延伸比約1.1:1～約10:1、好ましくは約2:1～約5:1でフィルムを伸張(stretching)又は圧伸(drawing)することによって延伸できる。本明細書中で使用している“延伸比”という用語は延伸方向における寸法の増加を示す。従って、延伸比2:1のフィルムは、延伸プロセス中に2倍の長さになる。一般的に、フィルムは一連の予熱及び加熱ロールを通過することによって延伸される。加熱されたフィルムは、一組のニップロールを通過して移動するが、下流での速度は、その上流でそれらニップロールに入るフィルムよりも速い。その速度変化は、フィルムの伸びによって補

われている。

フィルムは、当業者に周知の方法を用いて任意の所望の方向に延伸できる。フィルムは、フィルム形成装置から引き出されるフィルムの動きの方向と一致する縦方向、すなわち当該技術分野では“走行方向(machine direction)”とも呼ばれる方向、又は縦方向に垂直な方向、すなわち当該技術分野で“横断方向”と呼ばれる方向に一軸延伸するか、縦方向及び横断方向の両方に二軸延伸することができる。

【0037】

ポリアミドフィルムの厚さは、好ましくは約0.05ミル(1.3 μ m)～約100ミル(2540 μ m)、更に好ましくは約0.05ミル(1.3 μ m)～約50ミル(1270 μ m)である。このような厚さは容易に曲げうるフィルムを提供するので好ましいが、他のフィルム厚も特定のニーズを満足するために製造でき、それもまた本発明の範囲に含まれることは理解されるべきである。意図されるそのような厚さは、室温(約20℃)で容易に曲げられないプレート、厚手のフィルム及びシートなどに使用される。

本発明の組成物から製造される製品の注目に値する一つの特徴は、優れたガスバリアー性、特に酸素バリアー性を示すことである。酸素透過抵抗性又はバリアー性は、ASTM D-3985の方法を用いて測定できる。一般に、本発明のフィルムは、相対湿度90%で、酸素透過度(O_2TR)が23℃で約1.0 $cm^3/100in^2(645cm^2)/24時間/Atm$ 未満、通常23℃で約0.5 $cm^3/100in^2(645cm^2)/24時間/Atm$ 未満である。

【0038】

【実施例】

以下の非制限的实施例で本発明を説明する。

加工の詳細

反応押出

プロセス1: K-Tron容量供給装置を備えたLeistritz 18-mm同時回転二軸スクリュウ押出機を使用した。ポリブタジエン(カルボキシ末端ポリブタジエン-Hycar、又はエポキシ官能化ポリブタジエン-Elf-

Atochem Poly BD 600/Poly BD 605Eのいずれか)を密封ドラムに貯蔵し、Nichols-Zenithポンプで計量して、供給バレルに直接後続する密封押出機バレルに直接投入した。ポリブタジエンを、第一の(二つのうちの)ミキシングゾーンの手前でLeistritz直接液体射出ノズルにより射出した。ナイロン6ペレット、又はナイロン6/非晶質ナイロン、ナイロン6/EVOHのブレンド、又はその他の材料を、1時間あたり10ポンド(22kg)の速度で、押出機の窒素被覆したスロートに供給した。ポリブタジエンを、1重量%~5重量%のポリブタジエンが添加されるような速度でポンプで加えた。押出機は主に混練要素からなる二つのミキシングゾーンを備えていた。押出機は、第二のミキシングゾーンの後ろ、ダイプレートの手前に真空ゾーンを備えていた。押出物を水浴で急冷し、次いでペレット化した。

【0039】

プロセス2: K-Tron容量供給装置を備えたLeistritz 18-mm同時回転二軸スクリュウ押出機を使用した。ポリブタジエン(カルボキシ末端ポリブタジエン-Hycar、又はエポキシ官能化ポリブタジエン-Elf-Atochem Poly BD 600/Poly BD 605Eのいずれか)を密封ドラムに貯蔵し、Nichols-Zenithで計量して押出機のスロートに投入した。ナイロン6ペレット又はその他の材料を、1時間あたり5ポンド(11kg)の速度で、押出機のスロートに供給した。ポリブタジエンを、1重量%~5重量%のポリブタジエンが添加されるような速度でポンプで加えた。押出機は主に混練要素からなる二つのミキシングゾーンを備えていた。押出物を水浴で急冷し、次いでペレット化した。

【0040】

プロセス3: K-Tron容量供給装置を備えたLeistritz 18-mm同時回転二軸スクリュウ押出機を使用した。ナイロン6ペレットとステアリン酸コバルト錠のブレンドを1時間あたり10ポンド(22kg)の速度で、押出機のスロートに供給した。ブレンド物は95%のナイロン6と5%のステアリン酸コバルトで構成されていた。押出機は主に混練要素からなる二つのミキシングゾーンを備えていた。押出物を水浴で急冷し、次いでペレット化

した。得られたペレットは、以下に記載のいくつかのプロセスで、マスターバッチ添加物として使用した。

【0041】

プロセス4：K-Tron容量供給装置を備えたLeistritz 18-mm同時回転二軸スクリー押出機を使用した。ポリブタジエン（カルボキシ末端ポリブタジエン-Hycar、又はエポキシ官能化ポリブタジエン-Elf-Atochem Poly BD 600/Poly BD 605Eのいずれか）を密封ドラム容器に貯蔵し、Nichols-Zenithポンプで計量して、供給スロートに後続する押出機バレルに直接投入した。ポリブタジエンを、第一の（二つのうちの）ミキシングゾーンの手前でLeistritz直接液体射出ノズルにより押出機に直接射出した。ナイロン6とステアリン酸コバルトのブレンドのマスターバッチを、1時間あたり10ポンドの速度で、押出機の窒素被覆したスロートに供給した。ブレンド物は約98重量%のナイロン6と2重量%のコバルトのマスターバッチからなっていた。ポリブタジエンを、1重量%～5重量%のポリブタジエンが添加されるような速度でポンプで加えた。押出機は主に混練要素からなる二つのミキシングゾーンを備えていた。押出機は、第二のミキシングゾーンの後ろ、ダイプレートの手前に真空ゾーンを備えていた。押出物を水浴で急冷し、次いでペレット化した。

【0042】

ペレットブレンディング

プロセス5：プロセス1又は2で製造された98重量%の材料（又はその他の材料）と、プロセス3で製造された2重量%の材料のブレンディング。ブレンディングは、各材料の所要量を大容器に量り取ることによって達成した。容器を約5分間混転し、二成分を確実に完全混合させた。これらのブレンドは、次にキャストフィルム加工の供給原料として使用した。

【0043】

キャストフィルム

プロセス6：6インチ（152.4mm）幅のフィルムダイを備えたHaake一軸スクリー押出機に、プロセス3、5又は6で製造したペレットを一気に

供給した。押出機の温度は約260℃にセットした。押出物はスリットダイを通過して加熱されたK i l l i o nキャストロール上に押出された。フィルム厚は、キャストロール速度及び／又はスクリューRPM（毎分回転数）によって調整し、標準厚0.001インチ～0.003インチ（0.0254～0.0762 mm）を有するフィルムを製造した。

【0044】

プロセス7：12インチ幅のフィルムダイを備えたK i l l i o n 1.5インチ（38.1 mm）一軸スクリュー押出機に、プロセス3、5又は6で製造したペレットを一気に供給した。押出機の温度は約260℃にセットした。押出物はスリットダイを通過して加熱されたK i l l i o nキャストロール上に押出された。フィルム厚は、キャストロール速度及び／又はスクリューRPMによって調整し、標準厚0.001インチ～0.003インチ（0.0254～0.0762 mm）を有するフィルムを製造した。

【0045】

プロセス8：12インチ幅のフィルム同時押出ダイを備えた3台のK i l l i o n一軸スクリュー押出機を利用して3層フィルムを製造した。1台の押出機に、プロセス5で製造したペレットを一気に供給した。2台の押出機には、約1.0 IV（固有粘度）のPETを一気に供給した。押出機の温度は、プロセス5のペレットについては約260℃、PETペレットについては280℃であった。押出物はスリットダイを通過して加熱されたキャストロール上に押出された。フィルム厚は、キャストロール速度及び／又はスクリューRPMによって調整し、以下の厚さのフィルムを製造した。PETの外層0.004インチ（0.1016 mm）、活性バリアーナイロンの内層0.002インチ（0.0508 mm）。

【0046】

酸素透過度測定

酸素透過度測定は、フィルムサンプルについて、SLセンサを備えたM o c c o n O x t r a n 2/20装置を用いて実施した。試験は空气中（21%酸素）、80%～90%の相対湿度で実施した。データは、時間の関数として収集し

、 $\text{cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{atm} \cdot \text{日}$ の単位で記録した。試験は最大2・8日間実施した。

実施例の説明

表に掲載されているのは、以下の実施例で得られた結果をまとめたもので、本明細書中に記載の酸素結合系の酸素透過度に及ぼす影響を示す。

【0047】

比較例1-8

比較例1-8は、以下に記載する実施例の基準点又は“ベースライン”として有用である。比較例1は、Honeywellから入手した商用銘柄のナイロン6ホモポリマーである。比較例2は、100ppmのコバルトを含有するナイロン6ホモポリマーである。比較例2は、100ppmのコバルトをナイロン6に添加しても、ナイロン6の酸素透過度に何の影響もないことを示している。比較例3は、3重量%のPoly BD 600を含有するナイロン6ホモポリマーである。この比較例は、3重量%のPoly BD 600（エポキシ官能化1,3ポリブタジエン）をナイロン6に添加すると、酸素透過度を悪化させることを示している。比較例4は、実験銘柄のナイロン6／ナノ粘土のブレンド（Nanomer I24TL有機粘土をナイロン6と現場重合したもの）である。比較例5は、Unitikaから市販されているナイロン6／ナノコンボジットである。比較例6は、Mitsubishiから市販されている半芳香族ナイロン6（MXD6）である。比較例7は、100ppmのコバルトを含有するMXD6である。比較例8は、EMSから市販されている非晶質ナイロン（Grivory）である。

【0048】

実施例1-9

実施例1-9は、ナイロン6の酸素透過度に及ぼす酸素結合系の影響を示す。実施例は、本発明のコポリマーの酸素結合能に劇的な改良がみられたことを示している。一般に、すべての実施例について、酸素結合エポキシ官能化ポリブタジエンは、ポリブタジエンの粒径が約10～1000nmなので、ナイロンマトリックスからナノ／ミクロの相で分離されている。実施例1は、1重量%のPo1

y BD 600と100重量ppmのコバルトを含有する本発明のコポリマーである。本実施例のサンプルは、1、3、5及び6の方法（前述）によって製造した。実施例2は、2重量%のPoly BD 600を含有する以外は実施例1と同一である。実施例3は、3重量%のPoly BD 600を含有する以外は実施例1と同一である。実施例3の酸素透過度は、急速にゼロ付近に低下し（2日後 $3.4 \times 10^{-3} \text{ cc mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{atm} \cdot \text{日}$ ）、5日間低いままであった（ $0.1 \text{ cc mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{atm} \cdot \text{日}$ 未満）。実施例4は、配合法1ではなく配合法2（それぞれ前述）を使用した以外は実施例1と同様である。より白いペレットが得られるので配合法1のほうが好ましい。より白いペレットは、Poly BD 600/605Eを、押出機に直接液体射出した結果である。これは空気の不在下で行われるのでポリブタジエンの酸化が防止される。実施例4の酸素透過度は、5日間非常に低いという結果が出ている。実施例3及び4は、比較例1、2及び3と比べて、酸素透過度が5日間にわたり平均で65分の1の低さである。実施例5は、3重量%のPoly BD 600と100重量ppmのコバルトを含有する本発明のコポリマーである。コバルトとPoly BD 600を同じ押出機に同時に加えた（前述の方法4及び7）本実施例は、3日間低い酸素透過度を示した。実施例3と5は、酸素捕捉挙動において同程度であり、比較例1、2及び3と比べて、酸素透過度が5日間にわたり平均で25分の1の低さである。このことは、2種類の異なる方法、すなわち（1）ペレットブレンド法（方法1、2及び3）、又は（2）完全配合法（方法4）で製造された出発物質から製造されたフィルムに、酸素結合効果が観察されることを示す。実施例6は、Poly BD 605E（Poly BD 600よりも高エポキシ官能性）を使用した以外は実施例3と同一である。実施例7は、4重量%のPoly BD 600を含有する以外は実施例8と同様である。実施例8は、5重量%のHycarカルボキシ末端ポリブタジエン（Hycar CTB）を含有する本発明のコポリマーである。サンプルは、方法2、3、5及び7によって製造した。本実施例について測定した酸素透過度によれば、Hycar CTBのほうが効果の低い酸素結合ポリブタジエンであることがわかる。しかしながら、本実施例といえども比較例1、2及び3より低い酸素透過

度を示した。実施例9は、実施例3を2層のPET外層間にバリアー層として含む同時押出キャストフィルムの場合である。このサンプルは、プロセスステップ1、3、5及び8を用いて製造された。PETの外層は、バリアー層だけの純フィルム（実施例3）と比べると、ゼロに近い酸素透過度が長く持続するフィルムをもたらす。比較例1と実施例6及び9の酸素透過度のデータを図1に示す。

【0049】

実施例10-13

実施例10-13は、本発明のナイロン6/有機粘土ブレンド及び市販品のナイロン6/有機粘土ブレンドの酸素透過度に及ぼす酸素結合系の影響を示す。実施例11及び13と比較例1、4及び5の酸素透過度のデータを図2に示す。これらの実施例は、本発明のコポリマーの酸素結合能に劇的な改良がみられたことを示している。さらに、これらの実施例は、ナイロン6を含む本発明の酸素結合系を有機粘土と組み合わせることの相乗効果も実証している。酸素結合コポリマーの活性バリアーと組み合わせた有機粘土によって提供される受動性バリアーは、劇的に改善された酸素透過特性を持つナイロン6材料をもたらす。実施例10は、98重量%のナイロン6/ナノコンポジット（6重量%のNanocor Nanomer I24Tを含有）、2重量%のPoly BD 600、及び100重量ppmのコバルトを含有する本発明のコポリマーで、方法1、3、5及び6によって製造された。実施例10の酸素透過度は、10日間（テスト期間）ほとんどゼロで、比較例1、2及び3と比べて225分の1の低さである。実施例11は、3重量%のPoly BD 600を含有する以外は実施例10と同一である。本実施例は、10日間（テスト期間）酸素透過度がほとんどゼロで、比較例1、2及び3と比べて900分の1以下の低さである。実施例12は、77重量%のナイロン6/有機粘土ブレンド（6重量%のNanocor Nanomer I24Tを含有）、20重量%の非晶質ナイロン（EMS Givory G21）、3重量%のPoly BD 600、及び100ppmのコバルトのブレンドとして製造された。本実施例は、16日間（テスト期間）非常に低い酸素透過度を示し、比較例1、2及び3と比べて少なくとも105分の1の低さである。実施例13は、95%のナイロン6/有機粘土ブレンド（Un

itikaの市販品)、5重量%のPoly BD 600、及び100ppmのコバルトを含有する本発明のコポリマーである。本実施例は、26日間(テスト期間)非常に低い酸素透過度を示し、比較例1、2及び3と比べて300分の1の低さである。受動性バリアー(有機粘土)を活性バリアー系(エポキシ官能化ポリブタジエン/コバルト)と組み合わせると強力な相乗作用がみられる。これは、それら長辺化(高アスペクト比の)粘土粒子及び高度に分散した微細サイズのポリブタジエン相の存在に起因して、バリアー材料を通じて拡散する酸素にとって“曲がりくねり”が増加した結果であろう。酸素分子は粘土粒子によって遮断されて、エポキシ官能化ポリブタジエン相に押しつけられ、そこで化学結合するというわけである。

【0050】

実施例14

実施例14は、等モル量の二つのモノマー：(1)メタキシリレンジアミン及び(2)アジピン酸から製造したポリマー、ポリ(m-キシリレンアジパミド)に関する。このポリマーは通常MXD-6と呼ばれている。実施例14は、6重量%の粘土(Rheox)とMXD-6の溶融配合によって製造された。この配合ステップの後、3重量%のPoly BD 600と100ppmのコバルトを、方法2、3、5及び6によって加えた。このサンプルは低酸素透過度を示し、(酸素透過度が)比較例7と比べて2倍、比較例6と比べて4倍改良された。

【0051】

実施例15-17

実施例15-17は、非晶質ナイロン及びナイロンと非晶質ナイロンのブレンドに及ぼす酸素結合系の影響を示す。実施例15は、97重量%の非晶質ナイロン(EMS Grivory G21)、3重量%のPoly BD 600及び100ppmのコバルトを含有する本発明のコポリマーである。実施例16は、68重量%のナイロン6ホモポリマーと、29重量%の非晶質ナイロン、3重量%のPoly BD 600及び100ppmのコバルトとのブレンド物として製造された(プロセス1、3、5及び6により製造)。実施例17は、22重量%のナイロン6、67重量%の非晶質ナイロン、8重量%のNanomer

I 2 4 T L 有機粘土、3 重量%の P o l y B D 6 0 0 及び 1 0 0 p p m のコ
バルトとして製造された（プロセス 1、3、5 及び 6 により製造）。これらの実
施例はそれぞれ酸素捕捉能を発揮し、比較例 8 と比べて酸素透過度が低かった。

【0052】

実施例 18-21

実施例 18-21 は、E V O H 及びナイロンと E V O H のブレンドに及ぼす酸
素結合系の影響を示す。実施例 18 は、7 0 重量%のナイロン 6、及び 3 0 重量
%の E V O H を含有するブレンドである。実施例 19 は、7 0 %のナイロン 6 /
有機粘土ブレンド（6 重量%の N a n o c o r N a n o m e r I 2 4 T を含
有）及び 3 0 重量%の E V O H として製造された。実施例 20 は、6 9 重量%の
ナイロン 6、2 8 重量%の E V O H 及び 3 重量%の P o l y B D 6 0 0 とし
て製造された。実施例 21 は、6 9 重量%のナイロン 6 / 有機粘土ブレンド（6
重量%の N a n o c o r N a n o m e r I 2 4 T を含有）、2 8 重量%の E
V O H 及び 3 重量%の P o l y B D 6 0 0 として製造された。実施例 18 -
21 は、プロセスステップ 1、3、5 及び 6 によって製造された。酸素捕捉コポ
リマーを含有するこれらのサンプルは酸素捕捉能を発揮し、低い酸素透過度が得
られた。

【0053】

【表 1】

実施例番号	プロセス ステップ	Wt. % PBD	Wt. % ナイロン 6	PPM Co	OTR ¹ 1日後	OTR 2日後	OTR 3日後	OTR 4日後	OTR 5日後	OTR 7日後	OTR 10日後	OTR 16日後	OTR
比較例 1	6	0	100	0	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	N/A	N/A	N/A	N/A
比較例 2	3, 5, 6	0	100	100	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	N/A	N/A	N/A	N/A
比較例 3	2, 6	3	97	0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	N/A	N/A	N/A
比較例 4	6	0	100 ^a	0	0.27	0.29	0.3	0.3	0.3	N/A	N/A	N/A	N/A
比較例 5	7	0	100 ^b	0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.24	N/A	N/A	N/A
比較例 6	6	0	100 ^c	0	0.18	0.16	0.17	0.17	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
比較例 7	3, 5, 6	0	100 ^c	100	0.067	0.079	0.090	0.082	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
比較例 8	6	0	100 ^d	0	0.3	0.3	0.3	0.3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
1	1, 3, 5, 6	1	99	100	0.07	0.02	0.25	0.42	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	1, 3, 5, 6	2	98	100	0.02	0.07	0.16	0.28	0.4	0.62		N/A	N/A
3	1, 3, 5, 6	3	97	100	0	0.0034	0.0086	0.026	0.097	0.54	N/A	N/A	N/A
4	2, 3, 5, 7	3	97	100	0.0075	0.0069	0.0097	0.034	0.11	0.53	N/A	N/A	N/A
5	4, 7	3	97	100	0	0.0091	0.046	0.15	0.38	N/A	N/A	N/A	N/A

【0054】

【表2】

6	1, 3, 5, 6	3 ¹	97	100,	1.2	0.65	0.027	0.016	0.012	0.018	0.14	N/A	N/A
7	1, 3, 5, 6	4	96	100	0.0098	0	0.02	0.08	0.17	0.48	0.75	N/A	N/A
8	2, 3, 5, 7	5 ¹¹	95	100	0.14	0.68	0.98	1.1	1.3	1.4	N/A	N/A	N/A
9	1, 3, 5, 8	3	97	100	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.01	0.028	N/A	N/A
10	1, 3, 5, 6	2	98 [*]	100	0.05		0.0063	0.0063	0.0076	0.007	0.008	N/A	N/A
11	1, 3, 5, 6	3	97 [*]	100	0	0	0.0000 6	0.0002 6	0.0008	0.002	0.002	N/A	N/A
12	1, 3, 5, 6	3	77 [*] , 20 ^d	100	0.27	0.11	0.0084	N/A	0.010	0.014	0.027	0.042	N/A
13	2, 3, 5, 7	5	95 ^b	100	0.044						0.006		0.006
14	2, 3, 5, 6	3	97 [*]	100	0.014	0.028	0.037	0.040	0.046	0.044	N/A	N/A	N/A

【0055】

【表3】

(表の続き)

- * Elf Atochem Poly BD 600 (別途記載のない限り)
- † Elf Atochem Poly BD 605E
- †† Goodrich Hycar CTB
- ‡ 単位: cc mil/100 in²/atm・日、別途記載のない限りRH = 80~90%、空气中(21%O₂)で試験、cc mil/in²/atm・日に換算するには3.94×10⁻¹を掛ける。
- a 重合ナイロン6/ナノ粘土(Nanocor I24TL 有機粘土)
- b Unitikaより市販されているナイロン6ナノコンポジット
- c MGCより市販されているナイロン6(MXD-6)
- d EMSより市販されている非晶質ナイロン(Grivory G21)
- e EVAL Co.より市販されているEVOH
- f 6% Rheox 2355粘土をプロセスステップ2の前にMXD6にブレンドした。
- g 8% Nanomer I24TL有機粘土をプロセス1の最中に二軸スクリープ押出機に加えた。

【0056】

前述の実施例は、酸素結合系が本発明のナイロン組成物の酸素透過度に及ぼす影響を示している。本発明を、好適な実施の形態について特に示し、説明してきたが、当業者であれば、本発明の範囲内で多様な変形が可能であることは容易に理解されるであろう。特許請求の範囲は、開示した実施の形態、前述の説明の代替、及びそれらと同等とみなされるすべてのものを網羅していると解釈されることを意図している。

【図面の簡単な説明】

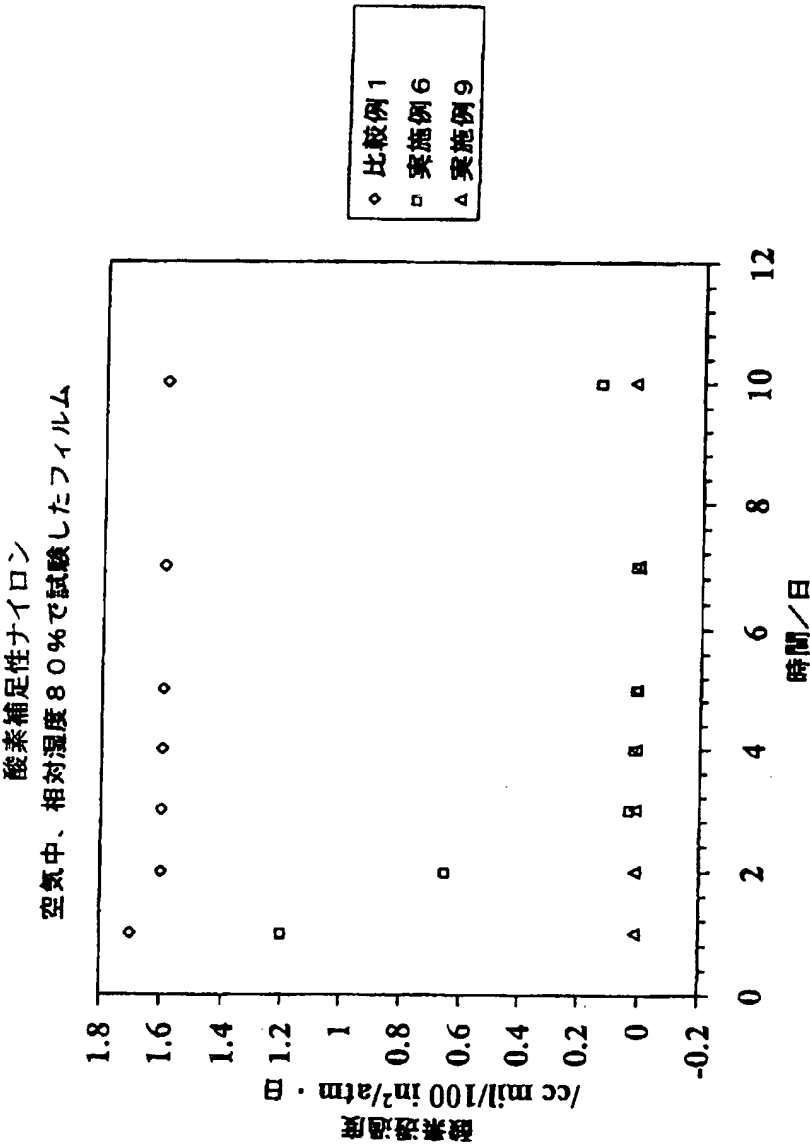
【図1】

実施例6及び8と比較例1の酸素透過度データを示すグラフである。

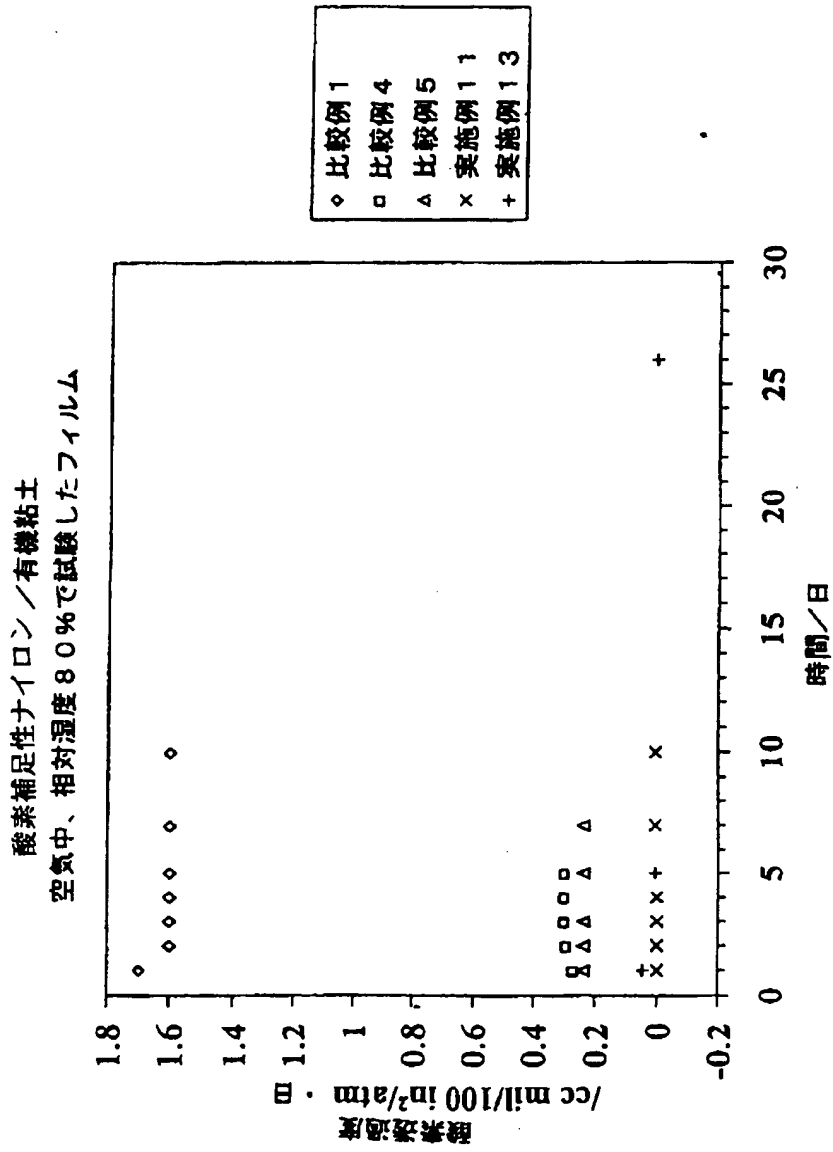
【図2】

実施例11及び13と比較例1、4及び5の酸素透過度データを示すグラフである。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】 平成14年12月27日(2002.12.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレン
ド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性
ポリエーテルを含むポリアミド組成物。

【請求項2】 ポリアミド反応性の被酸化性ポリエーテルを含む、請求項1
に記載の組成物。

【請求項3】 ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンを含む、請求項1に
記載の組成物。

【請求項4】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンがポリブタジエ
ンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエンが、エポキシ又
は無水官能ポリブタジエンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリエーテルが、エポキシ
又は無水官能ポリエーテルを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記ポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポ
リエーテルが、前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレン
ド中に実質的に均一に分布している粒子の形態である、請求項1に記載の組成物
。

【請求項8】 前記被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルが粒子の
形態であり、その平均粒径が約10nm～約100nmの範囲にあり、且つ該粒
子が前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド中に実質
的に均一に分布している、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 さらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物

。

【請求項10】 さらにカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 さらに金属の酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩、及びケイ皮酸塩からなる群から選ばれるカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】 さらにコバルト、銅又はルテニウムの酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、安息香酸塩、サリチル酸塩又はケイ皮酸塩、又はそれらの組合せからなる群から選ばれるカルボン酸金属塩触媒を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 さらに粘土を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 さらに粘土を含み、その小板の平均厚が約1nm～約100nmの範囲にあり、その平均長及び平均幅が各々約50nm～約500nmの範囲にある、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 前記ポリアミドのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらのブレンドが、脂肪族又は脂肪族／芳香族である、請求項1に記載の組成物

。

【請求項16】 前記ポリアミドがナイロン6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項17】 前記ポリアミドがナイロン6, 6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】 前記ポリアミドがナイロンMXD6を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物の層を含んでなる酸素バリアーフィルム

。

【請求項20】 前記ポリアミド組成物がさらに酸化促進金属塩触媒を含む

、請求項19に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項21】 前記ポリアミド組成物がさらに粘土を含む、請求項19に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項22】 延伸されている請求項19に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項23】 前記ポリアミドがナイロン6である、請求項19に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項24】 前記ポリアミド組成物層の片側又は両側に熱可塑性ポリマー層をさらに含む、請求項19に記載の酸素バリアーフィルム。

【請求項25】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含む酸素バリアーポリアミド組成物層と；該ポリアミド組成物層の片側又は両側上の熱可塑性ポリマー層とを含む多層製品。

【請求項26】 前記酸素バリアーポリアミド組成物層がさらに粘土を含む、請求項25に記載の多層製品。

【請求項27】 前記熱可塑性ポリマー層がポリオレフィン又はポリエステルを含む、請求項25に記載の多層製品。

【請求項28】 前記熱可塑性ポリマー層がポリエチレンテレフタレートを含む、請求項25に記載の多層製品。

【請求項29】 前記ポリアミド組成物が、さらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項25に記載の多層製品。

【請求項30】 ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンド、及び少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルを含むポリアミド組成物を含んでなる成形品。

【請求項31】 前記ポリアミド組成物がさらに酸化促進金属塩触媒を含む、請求項30に記載の成形品。

【請求項32】 前記ポリアミド組成物がさらに粘土を含む、請求項30に記載の成形品。

【請求項33】 ボトル又は容器の形態である、請求項30に記載の成形品

【請求項34】 ポリアミド組成物の製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして、該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成し、次いで該混合物を冷却することを含む製造法。

【請求項35】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることをさらに含む、請求項34に記載の製造法。

【請求項36】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレブレンドされる粘土を含む、請求項34に記載の製造法。

【請求項37】 酸素バリアーポリアミドフィルムの製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを溶融し、そして、該溶融ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること、及び、次いで該混合物を、押出、流し込み又は吹込成形し、続けて冷却することでフィルムにすることを含む製造法。

【請求項38】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることをさらに含む、請求項37に記載の製造法。

【請求項39】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレブレンドされる粘土を含む、請求項37に記載の製造法。

【請求項40】 多層製品の製造法であって、ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドを少なくとも一種のポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとブレンドして混合物を形成すること；別に熱可塑性ポリマー組成物を溶融すること；及び、次いで、該混合物と該熱可塑性ポリマー組成物を、同時押出、流し込み、吹込、熱成形、吹込成形又は同時射出し、続けて冷却することで多層製品にすることを含む製造法。

【請求項41】 前記製品が、フィルム、ボトル又は容器の形態である、請求項40に記載の製造法。

【請求項42】 酸化促進金属塩触媒を前記混合物中にブレンドすることを

さらに含む、請求項40に記載の製造法。

【請求項43】 前記ポリアミドのホモポリマー、コポリマー又はそれらのブレンドとブレブレンドされる粘土を含む、請求項40に記載の製造法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/14308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/08 B32B27/34 B65D81/26 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L B32B B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1988-238212 XP002183755 & JP 63 170460 A (TORAY IND INC), 14 July 1988 (1988-07-14) abstract	1,3, 15-19,34
X	EP 0 519 616 A (CHEVRON RES & TECH) 23 December 1992 (1992-12-23) claims; figures	1,3-12, 15-20, 22,23, 25-28, 30-35, 37-52

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2001

Date of mailing of the international search report

05/12/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.

PL 1/US 01/14308

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 814 384 A (MAY MICHAEL P ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) claim 19; examples ---	1,3-8, 15-20, 22, 25-28, 30-32, 34,37, 38,41, 45,46
X	WO 98 12244 A (AMOCO CORP) 26 March 1998 (1998-03-26) page 44, line 4 - line 8; claims ---	1,3, 9-12,15, 20,22, 23,27-37
P,X	WO 00 37321 A (BP AMOCO CORP) 29 June 2000 (2000-06-29) page 10, line 28 -page 11, line 4; claims 1,4,11,16,19,21 page 4, line 9 -page 5, line 5 -----	1,3, 9-12,15, 20,22, 23,27-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/14308

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63170460	A	14-07-1988	JP 1733665 C	17-02-1993
			JP 4020027 B	31-03-1992
EP 0519616	A	23-12-1992	EP 0519616 A1	23-12-1992
			FI 922379 A	20-12-1992
			JP 5209097 A	20-08-1993
			NO 922404 A	21-12-1992
			US 5641825 A	24-06-1997
US 5814384	A	29-09-1998	AT 179738 T	15-05-1999
			BR 9508027 A	02-09-1997
			CN 1157001 A	13-08-1997
			DE 69509526 D1	10-06-1999
			DE 69509526 T2	28-10-1999
			EP 0765364 A1	02-04-1997
			JP 10501579 T	10-02-1998
			WO 9535347 A1	28-12-1995
WO 9812244	A	26-03-1998	US 6083585 A	04-07-2000
			AU 718541 B2	13-04-2000
			AU 4356497 A	14-04-1998
			AU 720102 B2	25-05-2000
			AU 4488597 A	14-04-1998
			BR 9711522 A	24-08-1999
			BR 9711523 A	24-08-1999
			CN 1231681 A	13-10-1999
			CN 1231642 A	13-10-1999
			CZ 9901006 A3	17-11-1999
			DE 69701637 D1	11-05-2000
			DE 69701637 T2	21-09-2000
			DE 69701814 D1	31-05-2000
			DE 69701814 T2	12-10-2000
			DK 927218 T3	21-08-2000
			DK 932561 T3	28-08-2000
			EP 0927218 A1	07-07-1999
			EP 0932561 A1	04-08-1999
			ES 2147457 T3	01-09-2000
			ES 2147998 T3	01-10-2000
			JP 2001501559 T	06-02-2001
			JP 2001500909 T	23-01-2001
			NO 991347 A	25-05-1999
			NO 991373 A	21-05-1999
			WO 9812127 A1	26-03-1998
			WO 9812244 A1	26-03-1998
			WO 9915432 A1	01-04-1999
			WO 9915433 A1	01-04-1999
WO 0037321	A	29-06-2000	AU 3100100 A	12-07-2000
			EP 1144259 A2	17-10-2001
			WO 0037321 A2	29-06-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 J 5/00	CFG	C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
C 08 K 3/00		5/09	
5/09		C 08 L 15/00	
C 08 L 15/00		71/00	Z
71/00		B 65 D 1/00	A

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ソッチ, エドワード・ビー
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07444,
 ボンブトン・ブレインズ, ブルックロー
 ン・ドライヴ 18

F ターム(参考) 3E033 AA01 BA21 BB04 CA20 FA02
FA03
3E067 AA11 AB01 BA03A BB14A
CA06 EE31 FA01 GD01
3E086 AA22 AB01 AD04 BA04 BA15
BA35 BB05 CA01
4F071 AA12 AA51 AA54 AA78 AB32
AC09 AE17 AE22 AF52 AH04
BA01 BB04 BB05 BB06 BB13
BC07
4F100 AB15A AB17A AC03A AH02A
AH08A AK01B AK01C AK03B
AK03C AK28A AK29A AK41B
AK41C AK42B AK42C AK46A
AK53A AK54A AL01A AL05A
BA02 BA03 BA06 BA07 BA10B
BA10C DE01A EH20 EH202
GB23 GB66 JB16B JB16C
JD03 JD03A JL08A YY00A
4J002 AC03X AC11X CH05X CL00W
CL01W CL03W DM007 EG016
EG076 FD017 FD206 GF00
GG00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.